Münster.1931.№6 Phil. Diss.

Chemie

Über Lichtabsorption gelöster und fester Kupfer- und Nickelsalze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westf.

Vorgelegt von
Wilhelm Heidbrink aus Bochum.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1929.
Dekan: Herr Professor Dr. Münscher.
Referent: Herr Professor Dr. Ley.

1931

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit wohlwollend gewährte Beratung und Unterstützung während ihrer Ausführung bin ich Herrn Professor Dr. Ley zu großem Danke verpflichtet.

Bochum 1931.

F. W. Fretlöh, Buchdruckerei, Bochum.

Inhalts-Verzeichnis

Seite

Theoretischer Teil

Einleitung 5

1. Absorptionsmessungen an Kupfersulfatlösungen im Ultraviolett 6
2. Messungen an Kupferperchloratlösungen 10
3. Messungen an Kupferperchloratlösungen im Ultraviolett bei Gegenwart eines großen Überschusses von Perchlorsäure 14
4. Absorption der festen Hydrate
   a) Kupfersulfat-Pentahydrat 15
   b) Nickelsulfat-Heptahydrat 17
5. Absorption des wasserfreien Kupfersulfats und Nickelsulfats 19
6. Absorption von Nickelsulfat und Nickelperchlorat 24

Methodischer Teil

Allgemeines 25

Kupfersulfat 27

Kupferperchlorat 28

Lösungen von Kupferperchlorat bei Gegenwart eines großen Überschusses von Überchlorsäure 31

Festes Kupfersulfat-Pentahydrat 32

Festes Nickelsulfat-Heptahydrat 34

Nickelsulfat 34

Nickelsulfatlösung bei Anwesenheit konz. Schwefelsäure 35

Nickelperchloratlösungen 35

Zusammenfassung 37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0100

Theoretischer Teil.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von quantitativ absorptiometrischen Messungen an gelösten und festen Kupfer- und Nickelsalzen mitgeteilt.

Diese Versuche sollen einen Beitrag zu der Frage nach der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konstitution der Elektrolyte liefern.

Im Einzelnen wurden gemessen: Kupferperchloratlösungen, Kupfersulfatlösungen und festes Kupfersulfat, Nickelperchloratlösungen und Nickelsulfat in gelöstem und festem Zustand.

Die Untersuchungen knüpfen in theoretischer Beziehung an frühere Messungen von Kupfersulfat an, für die im sichtbaren Licht innerhalb eines großen Konzentrationsbereichs das Gesetz von **Beer** gültig ist.

Dieses Gesetz sagt aus: Die Extinktion $\log I_0/I$ für zwei Lösungen ist gleich, falls die Produkte zugehöriger Werte von Schichtdicke und Konzentration gleich sind.

Diese Beziehung folgt aus den Definitionsgleichungen für die Extinktion die das **Lambert-Beer'sche** Gesetz enthalten.

$$\log I_0/I = \varepsilon \cdot c_1 \cdot d_1$$
$$\log I_0/I = \varepsilon \cdot c_2 \cdot d_2 \text{ usw.}$$

ε bedeutet hier die sogenannte Molarextinktion $\varepsilon = k/c$ wo k den **Bunsen'schen** oder dekadischen Extinktionskoeffizienten darstellt. k ist der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke (in cm), durch die das einfallende Licht auf den zehnten Teil seines Betrages geschwächt wird.

Die Formel für das Lambert-Beer'sche Gesetz ist:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

I_0 bedeutet die Intensität des eintretenden, I die des aus der absorbierenden Substanz austretenden Lichtes bestimmter Wellenlänge λ.

Die Absorption gelöster Kupfersalze ist zuerst von **Ewan** [1]) untersucht worden. Diese Untersuchungen, die sich auf das Sulfat, das Chlorid und das Nitrat erstreckten, enthalten auch schon eine Prüfung auf die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes. Dabei wurde, was insbesondere vom Kupfer-

[1]) **Ewan,** Phil. Magazin 33 317 1892.

chlorid gilt, eine Abhängigkeit von der Konzentration gefunden. Infolge seines normalen Verhaltens spielt dann das Kupfersulfat in der Folge eine ganz besondere Rolle. **Knoblauch** [1]) und **Grünbaum** [2]) fanden, daß die Absorption gelösten Kupfersulfats unabhängig von der Konzentration ist. **Magnanini** [3]) beobachtete, daß Zusätze von verdünnter Schwefelsäure und von Natriumsulfat zu Lösungen von Kupfersulfat ohne Einfluß auf die Absorption bleiben.

Die große Konstanz der blauen Farbe des Kupfersulfats ist dann insbesondere von **Hantzsch** [4]) wiederholt bestätigt worden und zum Gegenstand theoretischer Untersuchungen über die Jonenfarbe gemacht worden. Besonders auffällig tritt das normale Verhalten des Kupfersulfats dadurch in Erscheinung, daß selbst das feste Salz, der Kristall, keine Abweichung vom Beer'schen Gesetz zeigt, sich also wie eine hochkonzentrierte Lösung verhält. Diese Tatsache wurde zuerst von **Vogel** [5]) festgestellt und später auch von **Hantzsch** [6]).

Die einfachste Deutung dieser optischen Konstanz des Cuprisulfats ist diejenige im Sinne **Bjerrums** [7]), daß das Salz, gemäß der neueren Auffassung der starken Elektrolyte völlig in die Jonen gespalten ist und die Absorption einem Jonenhydrat etwa $[Cu\ 4H_2O]$ zukommt.

Eine andere von **Hantzsch** [8]) bevorzugte Erklärung im Sinne der klassischen Dissoziations-Theorie nimmt an, daß die Farbe durch den Komplex $[Cu\ 4H_2O]$ bedingt wird, der sowohl im undissoziierten Molekül wie im Jon enthalten ist. Dabei ist allerdings noch die Hilfshypothese nötig, daß die Lichtabsorption von der elektrolytischen Dissoziation nicht beeinflußt wird.

1. Absorptionsmessungen an Kupfersulfatlösungen im Ultraviolett.

Dieses einfache normale Verhalten des Cuprisulfats besteht aber nur im Bereich des sichtbaren Lichtes und verschwindet, sobald man die Untersuchungen auf das Gebiet der kurzen Wellen ausdehnt. Im Ultraviolett zeigen sich deutliche

[1]) **Knoblauch,** An. d. Phys. (3) 43 738 1891.
[2]) **Fr. Grünbaum,** An. d. Phys. (4) 12 1004 1900.
[3]) **Magnanini,** Rend. Ac. de Lincei (4) 7 308 356 1891.
[4]) **A. Hantzsch,** Z. f. Elektrochem. 18 470 1912 (und frühere)
[5]) **H. W. Vogel,** Ber. 11 913 1878.
[6]) **A. Hantzsch,** Z. phys. Chemie 72 362 1910.
[7]) **N. Bjerrum,** Z. f. Elektrochem. 24 321 1918; Z. anorg. und allg. Chemie 109 275 1920; vergl. ferner besonders **P. Debye** und **H. Hückel,** Phys. Z. 24 185 1923.
[8]) vgl. z. B. **A. Hantzsch,** Z. f. Elektrochem. 18 470 1912.

Abweichungen vom Beer'schen Gesetz, wie zuerst von **Ley** und **Hegge** [1]) qualitativ nach der Grenzabsorptionsmethode und später genauer von **Mecke** und **Ley** [2]) nachgewiesen wurde nach der quantitativen photographisch-photometrischen Methode. Die Art der gefundenen Abweichungen geht aus den folgenden Tabellen hervor:

	c=0,5 mol,	c=0,1 mol,	c=0,05 mol,	c=0,01 mol,	c=0,05 mol
log ε	λ	λ	λ	λ	λ
0,86	—	—	—	2847	2878 (log ε = 0,75)
0,95	2910	2897	2871	2839	—
1,01	—	—	—	2825	—
1,05	2892	2869	2842	2810	2775
1,11	—	—	—	2778	—
1,16	2871	2840	2819	2760	2733
1,25	—	—	—	2726	—
1,27	2840	2805	2770	2718	—
1,38	2791	2766	2736	2688	2654
1,47	2760	—	2717	2655	2626
1,52	—	—	—	2630	—
1,57	2733	2715	2685	2619	2578
1,65	—	—	—	2583	2525 (log ε = 1,68)

	c = 1,0 mol	c = 0,1 mol	c = 0,01 mol
log ε	λ	λ	λ
0,04	3114	3071	—
0,09	3084	3043	—
0,19	—	—	—
0,31	3043	2992	—
0,39	3028	2976	—
0,61	2985	2932	—
0,66	2976	2918	2861
0,79	—	2895	2836
0,96	—	2850	2784
1,09	2871	2820	2753
1,09	—	2818	2753
1,19	—	2785	2718
1,31	—	2753	2675
1,39	—	2743	2653
1,61	—	2676	2558

Die Zahlen der ersten Tabelle sind die von **Mecke** und **Ley** gefundenen; die Zahlen der zweiten Tabelle geben die

[1]) **H. Ley** und **H. Hegge,** Ber. 48 70 1915.
[2]) **R. Mecke** und **H. Ley,** Z. phys. Chemie 5/6 111 1924.

Resultate eigener Messungen [1]) wieder und weisen gegenüber denen der ersten Tabelle eine deutliche Verschiebung nach kürzeren Wellen hin auf.

Da bei dem stark diffusen Charakter der Absorption die Messungen nach der angewandten photographisch-photometrischen Methode allerlei Unsicherheiten unterworfen sind, schien eine solche Wiederholung angebracht. Doch ist das wesentliche Resultat der früherer Autoren durch diese nochmaligen Untersuchungen vollauf bestätigt worden, nämlich eine deutliche Abhängigkeit der Molarextinktion von der Konzentration. Mit steigender Konzentration wachsen die Molarextinktionen, und zwar ist anzunehmen, daß es sich dabei um eine völlig stetige Änderung handelt.

Dieser Befund ist in Figur 1 graphisch dargestellt. Die Abzissen sind Wellenlängen, die Ordinaten Molarextinktionen ε bezw. log ε.

I stellt die bei **Mecke** und **Ley** angegebenen Messungen im Ultrarot und Sichtbaren dar. Hier erfüllt das Kupfersulfat streng das **Beer'sche** Gesetz.

II gibt die in der Tabelle angegebenen eigenen Resultate für das Ultraviolett wieder, und zwar sind hier die Abzissen vergrößert, um die Abweichungen vom Beer'schen Gesetz deutlicher zu machen.

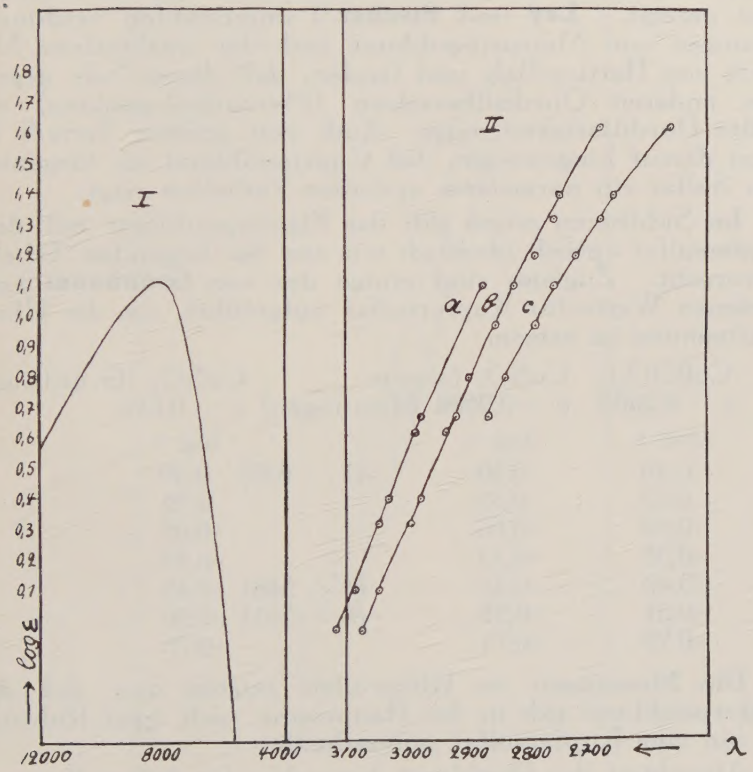
Was nun die Deutung dieser Inkonstanz im Ultravioletten anbetrifft, so ist schon durch frühere Versuche bewiesen worden, daß die Abweichungen nicht oder nicht ausschließlich durch hydrolytische Dissoziation bedingt sind. [2]) Ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bleibt ohne meßbaren Einfluß, wenigstens im Rahmen der angewendeten Methode. Die am nächsten liegende Erklärung dieser Anomalia scheint die Annahme von Komplexbildung zu sein. Es wäre etwa möglich, daß neben dem normalen Kation ein Anion $[SO_4\text{-}Cu\text{-}SO_4]''$ aufträte, dessen Absorption sich im kurzwelligen Teil des Spektrums wesentlich von der Absorption des normalen Kations unterscheiden könnte, ohne daß seine Anwesenheit im sichtbaren und langwelligen ultravioletten Gebiet in die Erscheinung träte. Bei zunehmender Verdünnung würde sich das Gleichgewicht zwischen Komplex und normalem Salz zugunsten des letzteren verschieben.

---

[1]) Später im hiesigen Institut vorgenommene Nachprüfungen ergaben für die 1,0 mol Lösungen größere ε-Werte, das gleiche gilt für die Concentration 0,1 mol; wogegen der Anschluß an die 0,01 mol Lösung gut ist.

[2]) **R. Mecke** und **H. Ley**, Z. phys. Chemie 5/6 111 1924.

Fig. 1.



I Absorptions-Kurve des Kupfersulfats im Infrarot und Sichtbaren.

II Absorption im Ultraviolett.

a) einer 1,0 molaren Lösung
b) „ 0,1 „ „
c) „ 0,01 „ „

2. Messungen an Kupferperchloratlösungen.

Um weitere Aufschlüsse über die Absorption gelöster Kupfersalze zu erhalten, lag es nahe, das Kupferperchlorat einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Daß die Dissoziations- und Absorptionsverhältnisse bei den Perchloraten besonders normale sind, wurde früher für die Mercurisalze gezeigt. **Ley** und **Fischer** [1]) untersuchten verdünnte Lösungen von Mercuriperchlorat nach der qualitativen Methode von Hartley-Baly und fanden, daß dieses Salz gegenüber anderen Quecksilbersalzen (Mercurihalogeniden) die größte Durchlässigkeit zeigt. Auch von anderer Seite [2]) ist schon darauf hingewiesen, daß Cupriperchlorat im Gegensatz zum Sulfat ein normaleres optisches Verhalten zeigt.

Im Sichtbaren zeigte sich das Kupferperchlorat mit dem Kupfersulfat optisch identisch wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. Zugleich sind einige der von **Grünbaum** [3]) gefundenen Werte für Kupfersulfat aufgeführt, um die Übereinstimmung zu zeigen.

	$Cu(ClO_4)_2$	$CuSO_4$ (eigene		$CuSO_4$ (Grünbaum)
	$c = 0{,}2608$	$c = 0{,}2608$	Messungen)	$c = 0{,}616$
λ	log ε	log ε		log ε
644	0,40	0,40	($\lambda = 645$)	0,39
637	0,33	0,35		0,32
600	-0,04	-0,06		-0,05
577	-0,35	-0,33		-0,33
565	-0,49	-0,48	($\lambda = 568$)	-0,45
555	-0,61	-0,58	($\lambda = 561$)	-0,56
546	-0,72	-0,71		-0,78

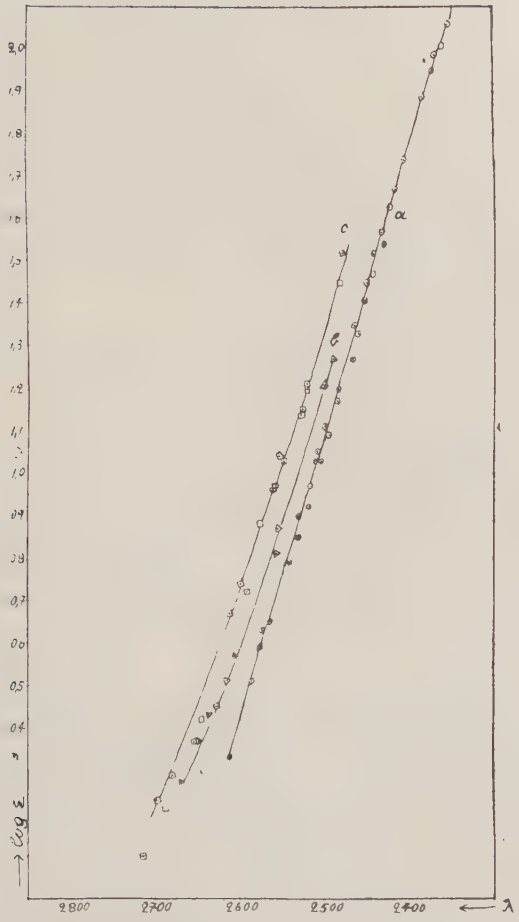
Die Messungen im Ultraviolett zeigten nun, daß das Kupferperchlorat sich in der Hauptsache nach zwei Richtungen hin vom Kupfersulfat unterscheidet.

1. Absorbiert das Perchlorat, besonders bei hohen Konzentrationen, im Ultraviolett wesentlich geringer als das Sulfat.
2. Zeigt sich eine Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration erst bei viel höheren Konzentrationen und in geringerem Maße.

In Figur 2 sind unter a Messungen bei den Konzentrationen $c = 0{,}2608$ mol, 0,226 mol, 0,0261 mol und 0,00905 mol angegeben. In diesem Konzentrationsbereich waren mit Hilfe der angewendeten photographisch-photometrischen Methode

[1]) **H. Ley** und **F. Fischer**, Z. allgem. anorg. Chemie 82 329 1913.
[2]) **W. Groß**, Z. f. Elektrochem. 30 18 1924.
[3]) **Fr. Grünbaum**, An. d. Phys. 984 1903.

Fig. 2



Kupferperchlorat-Lösungen

a) { 0,261 mol
0,226 „
0,026 „
0,009 „

b) 1,041 mol

c) { 3,67 mol
3,56 „

keine Abweichungen festzustellen. Bei höheren Konzentrationen, und zwar bei c 1,04 mol (b) sowie c — 3,56 mol und c — 3,67 mol (c) sind deutliche Unterschiede in den ε-Werten festzustellen und zwar in dem Sinne, daß, wie beim Sulfat des Kupfers, mit steigender Konzentration die Extinktionskoeffizienten zunehmen und wahrscheinlich auch in völlig stetiger Abhängigkeit von der Konzentration. Die graphische Darstellung läßt klar erkennen, daß die Abweichung von der Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration wesentlich geringer ist als beim Sulfat des Kupfers.

Auch das Nitrat zeigt starke Anomalie nach qualitativen Messungen von **Schaefer,** [1]) sodaß das Perchlorat eine besondere Stellung einnimmt.

Nun zeigen im allgemeinen die Perchlorate geringere Tendenz zur Bildung von Komplexen als die Nitrate und Sulfate, und hieraus könnte man eine Erklärung für das normalere optische Verhalten herleiten.

Zur Deutung der Absorptionsanomalien braucht man indessen der Komplexbildung, das heißt, dem rein chemischen Vorgange keine entscheidende Rolle zuzuweisen. Es wäre möglich, daß die Absorption auch durch die spezifische Natur des Anions mitbedingt wird. Bei Salzen, deren Anion selbst absorbiert, wie beim Nitrat, ist das selbstverständlich.

Bei Salzen mit optisch durchlässigem Anion, wie beim Sulfat und Perchlorat, wird man an der Grundanschauung festhalten müssen, daß die Absorption, etwa dieser Kupfersalze, durch das ihnen gemeinsame Cupriion sowohl im Sichtbaren wie im Ultravioletten bewirkt wird. Es ist aber anzunehmen, daß besonders in konzentrierten Lösungen, wo die von den Ionen ausgehenden elektrostatischen Wirkungen stark werden, auch die vorhandenen Anionen einen Einfluß auf die Absorption, eine Art Störungseffekt, ausüben können.

Auf diese Erscheinungen gehen auch Untersuchungen ein, die **v. Halban** und **Ebert** [2]) an optisch sehr konstanten Salzen, nämlich vorwiegend an den Nitraten der Alkalimetalle und am Natriumpikrat angestellt haben.

Dabei ergab sich, daß auch eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrat (1,25 mol) eine Abweichung vom Beer'schen Gesetz zeigt. Weiter haben **v. Halban** und **Ebert** und **v. Halban** und **Eisenbrand** [3]) dann den Einfluß untersucht, den Zusätze von Neutralsalzen auf die Absorption dieser Ni-

[1]) **K. Schaefer,** Z. wiss. Photographie 8 211 1910.
[2]) **H. v. Halban** und **L. Ebert,** Z. phys. Chemie 112 343 1924.
[3]) **H. v. Halban** und **J. Eisenbrand,** Z. phys. Chemie 132 401, 1928, siehe auch **G. Scheibe,** Ber. 59 1321 1926.

trate ausüben, indem sie von der Annahme ausgingen, daß in solchen Lösungen die elektrostatischen Verhältnisse zwischen den Ionen ähnliche sein müssen wie in konzentrierten Lösungen. Die Versuche, die in der mannigfaltigsten Weise variiert wurden, indem Salze mit gleichem Anion und anderem, an sich farblosen Kation, und Salze mit gleichem Kation und anderem durchlässigen Anion als Zusätze zu den untersuchten Nitraten zugefügt wurden, ergaben, daß die Absorption in jedem Fall Änderungen erleidet. Dabei sind die Einflüsse der zugefügten Ionenart individuell verschieden. Gleichionige und fremdionige Salze haben keine prinzipiell verschiedene Wirkung. Das spricht dafür, daß diese Abweichungen vom normalen Verhalten nicht in entscheidender Weise von der Dissoziation, oder überhaupt von gröberen chemischen Veränderungen in den Lösungen abhängen, sondern, daß vielmehr feinere Vorgänge in und zwischen den Ionen für den Vorgang der Lichtabsorption von Bedeutung sind.

v. Halban und Ebert sehen eine besondere Stütze für die Anschauung von der elektrostatischen Beeinflussung darin, daß bei einer Lösung von Natriumpikrat in Methylalkohol bei Zusatz von Natriumbromid und Natriummethylat besonders starke Effekte beobachtet werden. Hier müssen die elektrostatischen Wirkungen stärker sein als in Wasser wegen der geringeren Dielektrizitätskonstante des Methylalkohols.

Der dem ClO_4-Ion eigentümliche besonders geringe Störungseffekt, der die geringfügigen Abweichungen vom Beer'schen Gesetz bedingt, könnte mit dem besonderen Bau dieses Ions zuzammenhängen, in dem die zweifach negativ geladenen Sauerstoffatome mit dem siebenfach positiv aufgeladenen Chloratom in besonders fester Bindung vorhanden sind. Diese Tatsache haben schon **Heydweiller** [1]) aus Dispersionsmessungen und **Fajans** [2]) aus Refraktionsmessungen gefolgert. Fajans nimmt eine Deformation der Elektronen-Hüllen des Sauerstoffs an, und zwar, im Falle des ClO_4-Ions eine äußerst starke Deformation durch das siebenfach positiv geladene Chloratom, sodaß der ganze Komplex einen mehr homöopolaren Charakter erhält.

[1]) **A. Heydweiller,** Phys. Z. 26 1925.
[2]) **K. Fajans,** Naturwissenschaften 11 165 Heft 10 1923.

3. Messungen an Kupferperchloratlösungen im Ultraviolett bei Gegenwart eines großen Überschusses von Perchlorsäure.

Das Kupferperchlorat ist auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von Perchlorsäure untersucht worden. Dabei wurde gefunden, daß eine ganz erhebliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen stattfindet. Diese Effekte treten auf, wenn die Konzentration der Überchlorsäure etwa 8—10 mol ist, bei einer Konzentration des Kupferperchlorats von etwa 0,1 mol. Im Sichtbaren ist keine Veränderung festzustellen. Bei der Wiederholung der Versuche zur Bestätigung dieses Befundes stellte sich heraus, daß zunächst keine reproduzierbaren Werte erhalten werden konnten. Das lag daran, wie sich später erwies, daß die Größe der Verschiebung der Absorption in äußerst hohem Maße von der Konzentration des Säureüberschusses abhängig ist. In der folgenden kleinen Tabelle sind Resultate zusammengestellt, die bei einer 0,09 mol Kupferperchloratlösung gefunden worden sind. Die Konzentration der Säure war bei den drei Versuchen im Verhältnis zu dem großen Überschuß nur wenig verschieden.

	Konz. d. Säure 9,676 mol	Konz. d. Säure 9,019 mol	Konz. d. Säure 8,058 mol
log ε	λ	λ	λ
0,76	2795	2719	2653
1,02	2743	2667	—
1,12	2722	2651	2588

Die Verschiebung nach längeren Wellen ist also umso größer, je höher die Konzentration der Säure ist.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen läßt sich bei der geringen Anzahl der Messungen noch nicht geben.

Analoge Versuche beim Nickelperchlorat hatten keinen Erfolg, weil das Salz bei der hohen Säurekonzentration ausgefällt wurde. Bei geringerer Konzentration der Perchlorsäure trat dieser Effekt weder beim Kupferperchlorat noch beim Nickel in meßbarer Größe auf.

Man könnte annehmen, daß ein neuer, äußerst unbeständiger Komplex in der Lösung auftritt, in dem die spezifische Wirkung des ClO_4-Ions auf die Absorption wegen der hohen Konzentration besonders stark zur Geltung kommt. Eine Komplexbildung ist deswegen glaubwürdig, weil das Cupriperchlorat in der hochkonzentrierten Säure löslich ist, während das Nickelperchlorat, dem Massenwirkungsgesetz gehorchend, ausfällt, und das feste Salz sich in der starken

Säure kaum löst. Wenn dieser Komplex beim überchlorsauren Kupfer aber sehr labil ist, so wäre damit auch erklärt, warum die Verschiebung der Absorption so sehr abhängig von der Konzentration der Säure erscheint.

4. Absorption der festen Hydrate.

a) Kupfersulfat-Pentahydrat.

Die Messungen der Lösungsspektren wurden erweitert durch die Untersuchung der Absorption des kristallisierten Kupfersulfats.

Die Berechnung der Konzentration ergab sich aus der Dichte des Kristalls s 2,27 und dem Molekulargewicht des Pentahydrats 249,7 durch die Gleichung M 22700 : 2497 zu 9,09 mol.

Es ist schon erwähnt worden, daß frühere Autoren die optische Identität des Kristalls mit der Lösung konstatiert haben.

In der folgenden Tabelle sind die bei **Hantzsch** [1]) angegebenen Resultate angeführt:

	$\lambda = 579$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
festes $CuSO_4$	$\varepsilon = 4{,}75$	$\varepsilon = 2{,}07$	$\varepsilon = 0{,}381$
$CuSO_4$ Lösung	$\varepsilon = 4{,}53$	$\varepsilon = 1{,}83$	$\varepsilon = 0{,}405$
Differenz zwischen festem und gelöstem Salz	+ 0,22	+ 0,24	- 0,024

Dazu bemerkt Hantzsch: „Die Differenzen zwischen festem und gelöstem Salz sind mit Rücksicht auf die großen Versuchsfehler gering genug, um die optische Identität von festem und gelöstem Kupfervitriol und somit die Versuche von **Vogel** [2]) zu bestätigen."

Es ist jedoch zu beachten, daß bei dieser Zahlenangabe in der Stellung der Kommata insofern ein Irrtum unterlaufen ist, als die Molarextinktionen für Kupfersulfat in Wirklichkeit nur den zehnten Teil der hier angegebenen betragen.

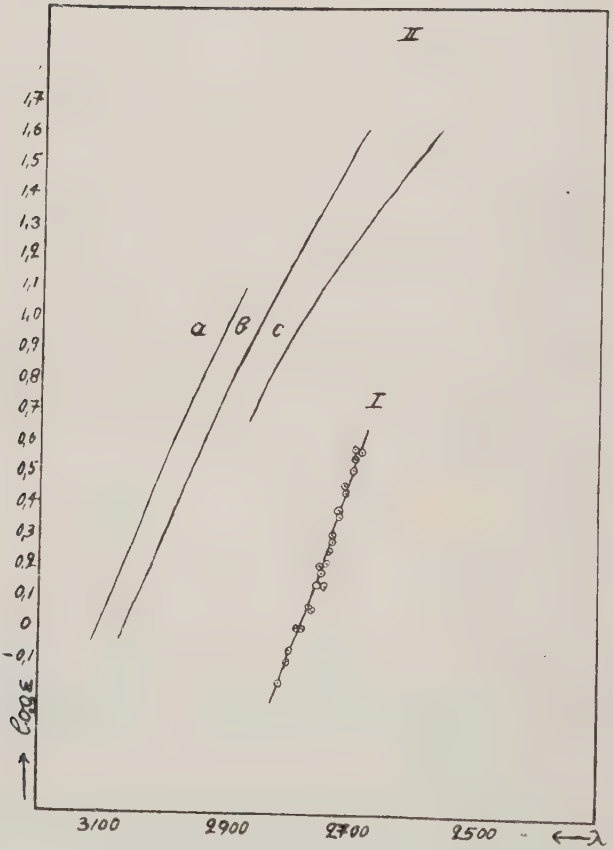
Die folgende Tabelle gibt die Resultate eigener Messungen wieder, die an einem ausnehmend gut ausgebildeten Kristall von 0,284 cm. Schichtdicke vorgenommen worden sind.

Hier sind die Übereinstimmungen erheblich besser.

	$\lambda = 579$	$\lambda = 546$
festes $CuSO_4$	$\varepsilon = 0{,}466$	$\varepsilon = 0{,}194$
$CuSO_4$ Lösung	$\varepsilon = 0{,}464$	$\varepsilon = 0{,}193$

[1]) **A. Hantzsch,** Z. phys. Chemie 72 362 1910
[2]) **H. W. Vogel,** Ber. 11 913 1878.

Fig. 3



I Festes Kupfersulfat-Pentahydrat.

II Kupfersulfat in Lösung

a) 1,0 mol
b) 0,1 mol
c) 0,01 mol

Die Erweiterung der Messungen auf das Ultraviolett bewies auch diesmal, daß solche einfachen Verhältnisse hier nicht gelten. Wiederholte Versuche haben mit Sicherheit ergeben, daß die Absorption des Kristalls wesentlich geringer ist als die der Lösung.

In Figur 3 I sind die Meßresultate an vier verschiedenen Kristallen dargestellt.[1] [2])

Im festen Cuprisulfat-Pentahydrat nimmt man mit **Werner**[3]) ein Tetraquosalz an, in dem das fünfte Wassermolekül mit dem Anion verbunden ist, etwa im Sinne der Formel $[Cu\ 4H_2O]^{\cdot\cdot}\ [SO_4\ H_2O]^{\cdot\cdot}$.

Der optische Befund beim festen Hydrat im Ultraviolett würde dafür sprechen, daß hier gewissermaßen ein normaleres, optisch gesättigteres System vorliegt als in der Lösung, und das würde damit übereinstimmen, daß auch im Kristallgitter das hydratisierte Ion $[Cu\ 4H_2O]^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist.

Bei der Auflösung werden diese einfachen Verhältnisse offenbar durch andere Vorgänge getrübt. In Lösungen werden die Deformationserscheinungen eine besondere Rolle spielen, und die Wasserhüllen, die die optischen Eigenschaften des koordinativ gesättigten Kupferatoms bestimmen, einer Deformation je nach der Konzentration mehr oder weniger unterliegen. Das wäre gleichbedeutend einem geringeren Sättigungsgrad.

b) Nickelsulfat-Heptahydrat.

Analog dem Kupfersulfat-Pentahydrat wurde auch das Nickelsulfat-Heptahydrat untersucht, dessen Konzentration sich aus der Dichte s — 1,98 und dem Molekulargewicht 280,86 zu 7,049 berechnete.

Messungen am Kristall von Nickelsulfat-Heptahydrat im Sichtbaren konnten leider nicht angestellt werden, da keine genügend großen Kristalle gezüchtet werden konnten.

Für die Beobachtungen im Ultraviolett genügten die bei den Kristallzüchtungsversuchen erhaltenen Stücke wohl, da hier kleinere Schichtdicken erforderlich waren und bei den benutzten Apparaturen feinere Strahlenbündel ausgeblendet werden durften.

Die Tabellen auf Seite 34 enthalten die Resultate von Messungen an solchen Kristallen.

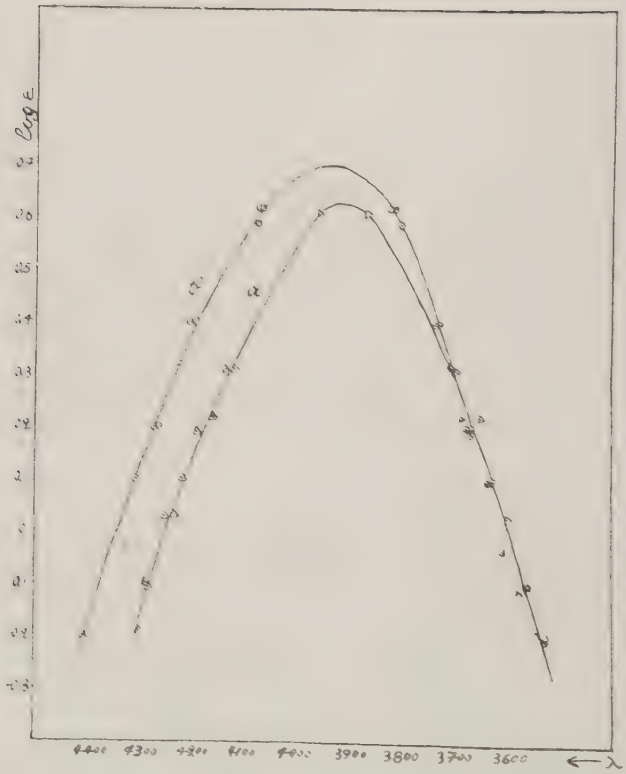
Figur 4 gibt das Resultat der Messungen in graphischer Darstellung wieder. Zugleich ist die Absorptionskurve des

[1]) vergl. die Fußnote S. 8.

[2]) Die Tabellen auf Seite 33 enthalten die Meßresultate an 8 verschiedenen Kristallen.

[3]) **A. Werner-(Pfeiffer)** „Neuere Anschauungen" Vieweg & Sohn, Braunschweig 1923.

Fig. 4



a) Festes Nickelsulfat-Heptahydrat
b) Nickelsulfat in Lösung
0,975 mol
0,0975 mol

gelösten Nickelsulfats eingetragen. [1]) Das Nickel besitzt hier, im langwelligen Ultraviolett, ein schmales Band mit einem Maximum zwischen λ 380 mμ und λ 400 mμ. Man sieht, daß auch hier ein Unterschied zu der Lösung besteht; nur ist dieser Unterschied sehr gering im Vergleich zum Kupfersulfat. Der linke Ast der Kurve ist um ca. 100 AE nach kürzeren Wellen verschoben, ebenso ist zu erkennen, daß die Molarextinktionen in der Gegend des Maximums kleiner sind als die der Lösung. Beim rechten Ast der Kurve im Gebiete λ 390 mμ bis ca. λ 350 mμ werden die Differenzen allerdings immer kleiner und sind schließlich mit den Hilfsmitteln der angewendeten Methode überhaupt nicht mehr zu erkennen.

Im Heptahydrat verteilen sich die sieben Moleküle des Wassers wahrscheinlich in der Weise, daß sechs derselben den kationischen Komplex $[Ni\ 6H_2O]^{\cdot\cdot}$ bilden und das siebente Molekül, analog dem Cuprisulfat-Pentahydrat mit dem Anion verbunden ist. Es liegt somit im festen Nickelsulfat ein gesättigterer Komplex mit der Koordinationszahl 6 vor als im festen Hydrat des Kupfersulfats mit der Koordinationszahl 4.

Ob die geringeren Abweichungen zwischen dem festen und gelösten Nickelsulfat im Vergleich zum Kupfersulfat mit dem jeweils verschiedenen Sättigungszustand zusammenhängen, muß noch eingehender untersucht werden.

Wenn diese Änderung in der Absorption beim Nickel auch relativ gering ist, gestattet sie doch die Vermutung, daß es sich bei der Verringerung der Absorption beim Eintritt der Ionen in das Kristallgitter um eine häufigere, vielleicht allgemeine Erscheinung handelt.

5. Absorption des wasserfreien Kupfersulfats und Nickelsulfats.

In diesem Zusammenhang ist noch auf die bekannte Tatsache hinzuweisen, daß wasserfreies Kupfersulfat weiß, und daß auch das Monohydrat äußerst wenig farbig ist.

Diesen auffallenden Farbunterschied zwischen Anhydrid und höherem Hydrat führt **Fajans** [2]) ebenfalls auf eine Deformationserscheinung zurück: die blaue Farbe des Aquosalzes soll dadurch zustande kommen, daß die Elektronenhüllen des Wassers unter dem Einfluß des Cuprikations eine Deformation

[1]) Spätere Nachprüfungen ergaben für das in Wasser gelöste Nickelsulfat im ansteigenden Ast der Bande kleinere ε-Werte, die etwa mit den Werten des Perchlorats identisch waren. (vergl. S. 24.)

[2]) **K. Fajans**, Naturwissenschaften 11 165 Heft 10 1923.

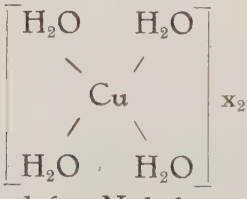
erlitten haben. Er vergleicht den Farbwechsel $CuSO_4$ — $Cu\ 4H_2O \cdot SO_4H_2O$ mit der Farbvertiefung, die bisweilen in der Reihe der Halogenverbindungen MeCl-MeBr-MeJ z. B. bei AgCl-AgBr-AgBJ anzutreffen ist; hier wird die Farbänderung auf die vom Chlor zum Jod zunehmende Deformierbarkeit des Halogens unter dem Einfluß des Kations zurückgeführt. Würde beim Farbwechsel $CuSO_4$-$Cu\ 4H_2O \cdot SO_4H_2O$ allein die Deformation des Wassers in Frage kommen, so sollte man erwarten, daß die Farbe des Tetrammin-Cuprikomplexes von der des Aquokomplexes sich in ähnlicher Weise unterscheidet wie etwa die Farbe des Jodsilbers von der des Chlorsilbers, da auch die Elektronenhülle des Ammoniaks leichter deformierbar ist als die des Wassers.

Tatsächlich findet man, daß zwar die Extinktion beim Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniak größer geworden, daß aber das Absorptionsband von $\lambda = 820$ mμ nach etwa $\lambda = 700$ mμ verschoben ist, also gerade in entgegengesetzter Richtung.

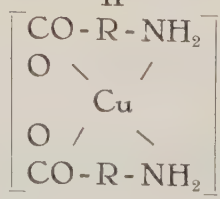
Angaben über Untersuchungen in dieser Richtung findet man bei **Ley** [1]), wo außer den Hydraten und Ammoniakaten der zweiwertigen Metalle Kupfer und Nickel die Salze der Amminosäuren optisch gemessen worden sind.

Glycinkupfer, Glycinnickel, Alaninkupfer und Alaninnickel nehmen ihrem optischen Verhalten nach ungefähr eine Mittelstellung zwischen den Hydraten und Ammoniakaten dieser Metalle ein, wie sie auch nach einer dort angegebenen, schematischen und ausdrücklich als etwas willkürlich bezeichneten Formulierung eine Mittelstellung einnehmen. Für Kupfer ist diese Formulierung beispielsweise

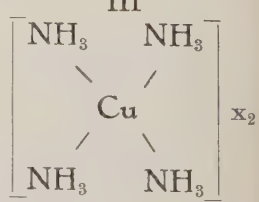
I



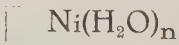
II

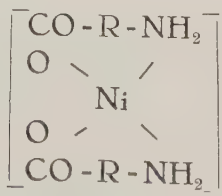


III



und für Nickel





[1]) **H. Ley,** Ber. 42 364 1909.
„ Z. allgem. anorg. Chemie 164 377 1927.

Hier findet also in I, II und III eine fortschreitende Angliederung von Ammoniak bezw. NH_3-Resten statt und dementsprechend verschiebt sich, wie schon gesagt, die Absorption nach kürzeren Wellen, obschon die Molarextinktionen größer werden.

Eine solche fortschreitende Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen wurde auch gefunden, wenn zu wässrigen Lösungen von Kupfersulfat und Nickelsulfat Ammoniak in immer größeren Konzentrationen gegeben wurde. Hier wurde die Annahme gemacht, auf Grund allgemeiner Erfahrungen in der Komplexchemie, daß bei einem immer größer werdenden Zusatz von Ammoniak ein allmählicher Übergang der Aquokomplexe in Amminokomplexe, etwa über $\overline{Cu\begin{matrix}2NH_3\\2H_2O\end{matrix}}$ stattfindet, bis in dem gesättigten Komplex $[Cu\ 4\overline{NH_3}]$, der in ammoniakreicheren Lösungen vorwiegend vorhanden sein wird, die größte optische Durchlässigkeit erreicht worden ist. In sehr hochkonzentrierten ammoniakalischen Lösungen verschiebt sich die Absorption, wie **Weigert** [1]) gezeigt hat, wieder nach längeren Wellen: jedoch gehen diese Beobachtungen, bei denen man besondere Veränderungen im Absorptionsmechanismus anzunehmen hat, über den Rahmen der hier angestellten Betrachtungen hinaus.

Mit dem Farbloswerden des Cuprisulfat-Pentahydrats bei der Entwässerung dürfte noch folgender Vorgang in Verbindung stehen. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung von Kupfersulfat erleidet diese eine erhebliche Farbaufhellung, der wahrscheinlich eine Dehydratation unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zugrunde liegt.

Ob sich dann Schwefelsäure an das Anhydrid unter Bildung einer komplexen Säure etwa $[Cu(SO_4)_2]\ H_2$ oder einer ähnlich gebauten Verbindung anlagert, müssen noch weitere Versuche lehren; eine derartige Komplexbildung ist aus dem Grunde nicht wahrscheinlich, weil Cuprisulfat in starker Schwefelsäure äußerst schwer löslich ist.

Wie frühere Beobachtungen [2]) im Ultraviolett ergeben haben, liegt die Absorption der schwefelsauren Lösung des Kupfersulfats bei wesentlich längeren Wellen wie die der wässrigen Lösung. Nimmt man nun weiter an, daß die langwellige Absorptionsbande bei $\lambda = 820$ mμ weiter nach Ultra-

[1]) **Weigert,** Z. phys. Chemie 101 414 1922.
„ „ „ 102 416 1922.
„ Z. f. Elektrochem. 23 367 1917.
[2]) **R. Mecke** und **H. Ley,** Z. phys. Chemie 111 Heft 5—6 1924.

rot verschoben ist, so erklärt sich das Farbloswerden beim Übergang des Hydrats in das Anhydrid durch Verschiebung der Gesamtabsorption nach langen Wellen.

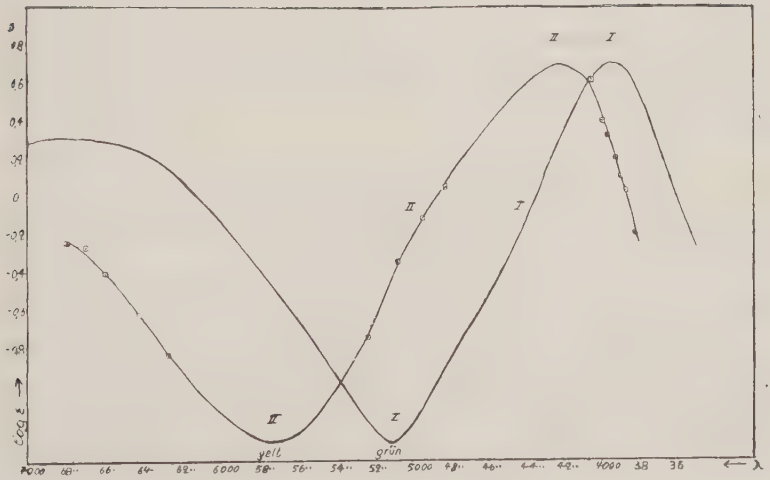
Es scheint beachtenswert, daß beim Nickelsulfat ähnliche Farbdifferenzen auftreten. Das Anhydrid ist gelb, im Gegensatz zu dem grünen Heptahydrat, in dem ein Hexaquosalz vorliegen dürfte $[Ni\ 6H_2O]\ SO_4 \cdot H_2O$; das Aquoion besitzt nach Messungen von **Houstoun** [x]) sowie von **Ley** und **Lohmann** [1]) ein Band im Rot bei etwa $\lambda = 680$ mμ sowie ein zweites Band im langwelligen Ultraviolett bei $\lambda = 390$ mμ. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure werden die Lösungen des Nickelsulfats ebenfalls gelb.

Die optische Analyse, die wegen der günstigeren Lage der Absorptionsbänder hier übersichtlicher ist, ergab nun, daß das Band von $\lambda = 390$ mμ bis nach $\lambda = 415$ mμ verschoben wird. Das Band $\lambda = 671$ mμ wird eine ähnliche Verschiebung durchmachen und bis ins Ultrarot rücken; jedenfalls ergaben die Messungen, daß die ε-Werte im Rot eine ganz erhebliche Abnahme erleiden. Damit würde sich die maximale Durchlässigkeit nach Gelb verlagern, wie das ja auch tatsächlich der Fall ist. Die genauen Resultate der Messungen sind im methodischen Teil in den Tabellen wiedergegeben. In Figur 5 sind diese Verhältnisse in übersichtlicher Weise graphisch dargestellt. Kurve I zeigt den ganzen Verlauf der Absorptionskurve des Nickelsulfats im Sichtbaren und im Ultravioletten. Die eigenen Meßresultate im Ultravioletten schließen sich gut an die von **Ley** [2]) für die Messungen im Sichtbaren angegebenen Zahlen an. Kurve II zeigt den Verlauf der Absorption bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure. Man sieht, daß sich das Absorptionsminimum von $\lambda = 510$ mμ (grün) nach $\lambda = 570$ mμ (gelb) verlagert hat. Diese einfache Verschiebung der Absorptionsbänder nach kurzen Wellen beim Übergang des Anhydrids in das Hydrat legt nun die Vermutung nahe, daß die Farbe des Cupri- und Nickelaquoions nicht, wie **Fajans** [3]) meint, dadurch zustande kommt, daß Elektronen des Sauerstoffs in den addierten Wassermolekülen eine Deformation erlitten haben, sondern daß die die Absorption im Rot erzeugenden Elektronen ebenfalls dem Cupri- bezw. dem Nickelion angehören; auch die vorhin schon berührte Lage der Absorptionsmaxima der Aquo- und Amminkomplexe spricht für diese Ansicht.

---

x) **R. A. Houstoun,** Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31 538 Part. IV. 1911.
1) **H. Ley,** Z. allgem. anorg. Chemie 164 Heft 4 1927.
E. Lohmann, Dissertation Münster 1926.
2) **H. Ley,** Z. allgem. anorg. Chemie 164 377 1927.
3) **K. Fajans,** Naturwissenschaften 11 165 1923.

Fig. 5



I. Nickelsulfat-Lösung
II. „ „ in konzentrierter Schwefelsäure

Bei dem komplizierten Bau der äußeren Elektronenanordnungen des Cupri- und Nickelions, die nicht vom Typus der Edelgase sind, wäre es denkbar, daß es sich auch hier, wenn auch um einen anders gearteten, Deformationseffekt handelt.

6. Absorption von Nickelsulfat und Nickelperchlorat.

Charakteristisch für die Nickelsalze ist das wesentlich normalere Verhalten, d. h. die geringeren Abweichungen vom Beer'schen Gesetz gegenüber den Kupfersalzen.

Nickelsulfat ist sowohl im Sichtbaren als auch im Ultraviolett schon früher Gegenstand der optischen Analyse gewesen [1]).

Nach **Lohmann** [2]) sind für Nickelsulfat im Ultravioletten, soweit die Empfindlichkeit der photographisch-photometrischen Methode reicht, keine Abweichungen vom Beer'schen Gesetz festzustellen.

Die eigenen Messungen haben, wie aus der Tabelle auf Seite 34 hervorgeht, diesen Befund vollauf bestätigt.

Demnach war zu erwarten, daß Nickelperchlorat gewiß keine Abweichungen zeigen würde.

Die Tabelle auf Seite 36 zeigt, daß diese Erwartung erfüllt worden ist.

Ein Vergleich der Absorptionskurve des gelösten Nickelsulfats mit der des gelösten Nickelperchlorats deutet auch wieder eine größere Durchlässigkeit des Nickelperchlorats an. Im Gebiete λ 400 mμ bis λ 430 mμ sind die Molarextinktionen für das Nickelperchlorat etwas kleiner als für das Sulfat. [3]) Der Unterschied ist indessen sehr gering und überschreitet nur wenig die Fehlergrenze der Methode. Wie weit eine Verschiebung des Absorptionsmaximums stattfindet, läßt sich aus diesen wenigen Versuchen nicht mit genügender Sicherheit angeben. Demnach tritt mit aller Deutlichkeit, im Vergleich zum Kupfer, das normalere Verhalten des Nickels hervor, und damit bestätigen diese Versuche Erfahrungen, die man schon früher bei Nickelsalzen gesammelt hat. [4])

[1]) **R. H. Houstoun,** Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31 538 part. IV 1911.
[2]) **E. Lohmann,** Dissertation Münster 1926.
[3]) s. Fußnote Seite 19.
[4]) **H. Ley,** Z. allgem. anorg. Chemie 164 Heft 4 377 1927.

Methodischer Teil.

Die Messungen der Lichtabsorption geschahen teils im sichtbaren Teil des Spektrums, teils im Ultravioletten. Die Bestimmungen im Sichtbaren wurden am König-Martens'schen Spektralphotometer ausgeführt. Eine genaue Beschreibung findet man bei **Grünbaum.** [1])

Als Lichtquelle dienten die Amalgamlampe von Heräus, die Nernst- und die Osramlampe.

Bei der Nernst- sowie bei der Osramlampe wurde bei möglichst engem Eintritts- und Okularspalt photometriert, um ein einigermaßen monochromatisches Lichtbündel aus dem kontinuierlichen Spektrum zu isolieren.

Die benutzten Molarextinktionen sind dekadische zufolge der Beziehung:

$$\log I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Die Berechnung der Molarextinktionen ermöglicht die Formel

$$\varepsilon = \frac{\log tg\ \alpha_1 - \log tg\ \alpha_2}{c \cdot d}$$

wo α_1 und α_2 die am Nikol'schen Prisma des Photometers abgelesenen Winkel, d die Schichtdicke in cm sind.

Im Ultravioletten geschahen die Messungen nach photographisch-photometrischen Methoden am Quarzspektrographen. Diese Methoden unterscheiden sich grundsätzlich von den visuellen Bestimmungen dadurch, daß nicht die Molarextinktionen bei Licht bestimmter Wellenlänge gemessen, sondern für bestimmte Molarextinktionen die Wellenlängen gesucht werden.

In Anwendung kam die von **Henri** [2]) angegebene Methode, bei der das durch das Lösungsmittel von gleicher Schichtdicke wie die Lösung aufgenommene Vergleichsspektrum kürzer belichtet wird.

Außerdem wurde viel die Methode von **Winther** [3]) benutzt, bei der eine Lichtschwächung des Vergleichsspektrums durch Drahtnetze erfolgt.

Die Berechnung der Molarextinktionen erfolgt bei der Henri'schen Methode nach der Formel:

---

[1]) **Fr. Grünbaum,** An. d. Phys. (4) 12 1004 1900.
[2]) **Henri,** phys. Zeitschrift 14 515 1913.
[3]) **Winther,** Z. f. wiss. Photographie 22 125 1923.

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_2}$$

t_1 bedeutet die Belichtungszeit für die Lösung,
t_2 die Belichtungszeit für das Lösungsmittel,
n ist der empirisch zu bestimmende Schwarzschild'sche Plattenfaktor.

Die Einführung des Plattenfaktors ist notwendig, weil verschiedene Belichtungszeiten angewandt werden. Nach Schwarzschild wird gleiche Schwärzung bei photographischen Platten nicht erreicht, wenn das Produkt $I \cdot t$ (Lichtintensität $\times$ Belichtungszeit) gleich ist, sondern wenn $I \cdot t^n$ gleich ist, wobei n ein von der Art der Platte und ihrer Behandlung nach der Exposition abhängiger Faktor ist.

Daß n in der Formel für die Berechnung der Molarextinktionen eine Rolle spielt, kann als ein Nachteil der Henri'schen Methode angesehen werden. Es wurde immer das gleiche Plattenmaterial, nämlich die Hauff-Extrarapidplatte, benutzt, doch haben wir festgestellt, daß der Plattenfaktor für ein und dasselbe Material auch Schwankungen unterworfen ist.

Herr Dr. **Volbert** [1]), der diese Tatsache weiter verfolgte, fand, daß n nur für ein und dieselbe Platten-Emulsion als sichere, nur einmal zu bestimmende Größe anzusehen ist.

Wir fanden für n in der Zeit der angestellten Untersuchungen die Zahlen 0.93, 0,835 und wieder 0,93.

Die Winther'sche Methode wurde zunächst als Kontrolle der Henri'schen angewandt, später fast ausschließlich benutzt. Die Molarextinktionen lassen sich nach der Formel berechnen: $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{c \cdot d}$

ε_0 ist die Extinktion des Drahtnetzes, die am König-Martens'schen Spektralphotometer bestimmt wurde.

$$\varepsilon_0 = \log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2$$

Es standen vier Drahtnetze zur Verfügung, mit beispielsweise folgenden Extinktionen: $\varepsilon_0 = 1{,}22$, $\varepsilon_0 = 0{,}62$, $\varepsilon_0 = 0{,}46$, $\varepsilon_0 = 0{,}38$. Die Drahtnetze waren zur Vermeidung der Reflexion rußgeschwärzt. Wurde der Rußbelag durch unvorsichtiges Hantieren verwischt, so waren Neubestimmungen der ε_0-Werte erforderlich; im übrigen aber erwiesen sich die Drahtnetze als äußerst zuverlässig.

Die Lichtquelle bildete bei den photographisch-photometrischen Methoden ein kondensierter Funke, der zwischen einer Eisen- und einer Nickelelektrode überging und im Ul-

[1]) **H. Ley** und **F. Volbert**, Z. f. phys. Chemie. Cohen-Festband 1927.

travioletten ein Spektrum mit vielen und gleichmäßig verteilten Linien emittierte.

An Gefäßen zur Aufnahme der Lösungen und Lösungsmittel standen zur Verfügung: 2 Baly-Gefäße mit Mikrometereinstellung für kleine Schichtdicken bis zu 0,01 mm und feste, durch Quarzscheiben verschlossene Gefäße von 1, 2, 3, 5 und 10 mm, und 3, 5 und 10 cm.

Zur Auswertung der Photogramme diente ein Komparator-Mikroskop.

Die Bestimmung der Wellenlängen haben wir zunächst folgendermaßen vorgenommen:

Eine bestimmte, gut wiedererkennbare Linie im Spektrum war als Fixpunkt angenommen. Wurde nun im Komparator die Linie des Lösungsspektrums gefunden, die gleiche Schwärzung mit einer Linie des entsprechenden Lösungsmittelspektrums aufwies, so wurde deren Abstand von der Fixlinie mit einer Glasskala unter dem Mikroskop gemessen.

Die Wellenlänge dieser Linie wurde dann aus einer Dispersionskurve für den Quarzspektrographen abgelesen, bei der die Skalenteile und die Wellenlängen die Koordinaten waren.

Da diese Art der Bestimmung von einer ganz bestimmten, oft schwer reproduzierbaren Einstellung des Quarzspektrographen abhängig war, und für die Erzielung scharfer Photogramme eine Veränderung der Einstellung notwendig war, je nachdem ob im langwelligen oder im kurzwelligen Teil des Spektrums gemessen werden sollte, so war diese Methode noch unvollkommen.

Wir haben dann später stark vergrößerte Photogramme des Eisen-Nickelspektrums hergestellt und in diese Vergrößerungen für jede einzelne Linie die Wellenlänge eingetragen. Dabei diente zur Orientierung ein Photogramm des Eisenbogenspektrums von Hilger, auf dem von $\lambda - 2327$ bis $\lambda - 4400$ etwa 350 Linien angegeben sind, ferner die Tafeln von Eder und Valenta.

So war es möglich, für jede unter dem Komparator gefundene Linie die Wellenlänge direkt aus dem vergrößerten Abbild abzulesen. Diese Auswertungsmethode war die sicherste und bequemste. [1])

Im folgenden sollen nun die Resultate der einzelnen Messungen angegeben werden.

Kupfersulfat.

Für die Messungen von Kupfersulfatlösungen wurde reinstes Präparat von Merck benutzt. Dieses Präparat erwies

[1]) Siehe auch **H. Ley** und **F. Volbert** l. c.

sich bei Kontrolluntersuchungen als zuverlässig. Messungen mit anderen Präparaten zeigten, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Ultraviolett sehr von der Reinheit abhängig ist. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen mitgeteilt.

	c = 1,0	c = 0,1	c = 0,01
log ε	λ	λ	λ
-0,04	3114	3071	
0,09	3084	3043	
0,19			
0,31	3043	2992	
0,39	3028	2976	
0,61	2985	2932	
0,66	2976	2918	2861
0,79		2895	2836
0,96		2850	2784
1,09	2871	2820	2753
1,09		2818	2753
1,19		2785	2718
1,31		2753	2675
1,39		2743	2653
1,61		2676	2558
1,66		2646	
1,79		2601	
2,09		2445	

Kupferperchlorat.

Das Kupferperchlorat wurde dargestellt aus Kupfersulfat und Bariumperchlorat nach der Reaktionsgleichung:

$$Cu^{\cdot\cdot}SO_4" + Ba^{\cdot\cdot}(ClO_4)_2" = Cu^{\cdot\cdot}(ClO_4)_2" + Ba^{\cdot\cdot}SO_4"$$

Die Reinigung des Präparates geschah durch wiederholtes Umkristallisieren.

Kupferperchlorat ist ein äußerst hygroskopisches Salz von blauer Farbe. Es kristallisiert mit 7 Mol Kristallwasser. [1])

Wegen der großen Zerfließlichkeit des Kupferperchlorats konnten die Lösungen nicht durch Auflösen einer genau abgewogenen Menge der Substanz bereitet werden, sondern es mußte immer eine genaue Konzentrationsbestimmung der Lösungen durch Elektroanalyse durchgeführt werden.

Wegen der starken Löslichkeit des Salzes konnten hochkonzentrierte Lösungen bereitet werden. Bei den gesättigten Lösungen wurde bei der Analyse noch die Vorsicht gebraucht,

[1]) Die Kristallwasserbest. wurde gemeinsam mit Herrn Hefer elektroanalytisch durchgeführt und als Resultat im Mittel 7,06 Mol gefunden.

daß die Abmessungen bestimmter Volumina zur Analyse durch präzise Pipetten, wegen der höheren Viskosität der Lösungen, noch durch Wägung kontrolliert wurden.

Zwei unabhängig voneinander bereitete kalt gesättigte Lösungen besaßen das spezifische Gewicht s = 1,69335 und s = 1,6846 und ihre Konzentration war 3,67 mol und 3,56 mol. Der Unterschied ist durch die jeweils verschiedene Außentemperatur zu erklären.

Ein Vergleich der Kupferperchloratlösungen mit Kupfersulfat im Sichtbaren ergab die optische Identität der beiden Salze. Die Resultate dieser Bestimmungen am König-Martens'schen Spektral-Photometer sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	$Cu\ (ClO_4)_2$	$Cu\ SO_4$
	c = 0,26082	c = 0,26082
λ	ε	ε
644	2,53	2,54
637	2,19	2,23
600	0,91	0,88
577	0,46	0,46
565	0,32	0,33
555	0,25	0,26
546	0,19	0,19

Die Ergebnisse der Untersuchungen im Ultravioletten enthalten die nächsten Tabellen.

c = 0,00905		c = 0,026082	
log ε	λ	log ε	λ
0,79	2543	0,33	2614
0,90	2533	0,51	2588
0,97	2517	0,59	2578
1,05	2510	0,65	2566
1,20	2484	0,63	2575
1,35	2466	0,89	2529
1,41	2454	0,85	2533
1,45	2451	1,03	2512
1,43	2454	1,11	2501
1,57	2433		
1,63	2424		
1,67	2417		

c = 0,22622

log ε	λ
0,92	2520
1,03	2510
1,09	2496
1,17	2486
1,33	2461
1,47	2444
1,54	2431
1,58	2429
2,01	2362
2,06	2354

c = 0,26082

log ε	λ
0,85	2526
0,97	2520
1,03	2506
1,11	2497
1,27	2468
1,47	2449
1,52	2443
1,74	2407
1,89	2385
1,95	2374
1,99	2370

c = 1,041

log ε	λ
0,27	2670
0,37	2650
0,43	2638
0,51	2617
0,57	2607
0,81	2558
0,87	2555
1,21	2501
1,27	2491

c = 2,772

log ε	λ
0,14	2707
0,22	2678
0,35	2658
0,64	2599
0,31	2660
0,42	2643
0,48	2624
0,56	2606

c = 3,56

log ε	λ
0,23	2698
0,29	2680
0,37	2655
0,67	2614
0,74	2600
0,97	2560
1,04	2555
1,15	2527
1,21	2522
1,45	2483
1,52	2480

c = 3,67

log ε	λ
0,10	2714
0,21	2688
0,28	2682
0,36	2655
0,42	2647
0,45	2628
0,66	2614
0,72	2594
0,88	2578
0,96	2563
1,03	2549
1,14	2529
1,20	2522

Lösungen von Kupferperchlorat bei Gegenwart eines großen Überschusses von Überchlorsäure.

Den Messungen von Kupferperchloratlösungen bei Gegenwart eines großen Überschusses von Perchlorsäure gingen Untersuchungen über die Reinheit und optische Durchlässigkeit der Säure voraus.

Einmal wurde von Merck eine 70% Überchlorsäure bezogen, bei der mit unseren Hilfsmitteln keine merkliche Absorption festgestellt werden konnte. Diese konnte für die Messungen direkt verwandt werden. Bei den folgenden Nachbestellungen konnte leider keine so reine Säure mehr erhalten werden. Die Präparate gaben alle einen deutlichen Chlorgeruch von sich und absorbierten stark im Ultraviolett. Eine Reinigung gelang auf die Art, daß die Säure erst bei 203 C destilliert und dann, da sich immer noch Chlorgeruch bemerkbar machte, einer intensiven Durchlüftung in einer Waschflasche unterzogen wurde.

Die genaue Konzentrationsbestimmung wurde immer maßanalytisch mit Natronlauge durchgeführt.

Die konzentrierte 70% Säure war 11,67 molar.

Die Bereitung der Lösungen ging folgendermaßen vor sich: Eine bestimmte Menge Kupferperchlorat wurde im Meßkölbchen abgewogen und dann mit möglichst wenig Wasser zum Zerfließen gebracht; darauf wurde mit der konzentrierten Säure aufgefüllt. (Die genaue Bestimmung der Konzentration des Kupferperchlorats wurde mit Hilfe der Elektroanalyse durchgeführt.)

Die Menge Wasser, die zugegeben wurde, wurde etwas variiert und damit die Konzentration der Säure in der Lösung willkürlich beeinflußt. (Die genaue Bestimmung der Konzentration der Säure in der Lösung geschah maßanalytisch.)

Die Aufnahme des Vergleichsspektrums wurde bei diesen Messungen immer durch ein mit der 70%igen Säure gefülltes Gefäß gemacht. Die Resultate der Messungen sind in den nächsten Tabellen enthalten.

Kupferperchlorat: c = 0,1014 mol
Überchlorsäure: c = ca. 9 mol

log ε	λ
0,42	2779
0,68	2731
0,72	2728
0,78	2709
0,99	2667
1,02	2665
1,08	2648
1,29	2598
1,38	2583

Kupferperchlorat: c = 0,09 mol

log ε	Konz. d. Säure: c = 9,676 mol λ	Konz. d. Säure: c = 9,019 mol λ	Konz. d. Säure: c = 8,058 mol λ
0,76	2795	2719	2653
1,02	2743	2667	
1,12	2722	2651	2588

Festes Kupfersulfat-Pentahydrat.

Die Absorption fester Komplexe ist natürlich abhängig von der Orientierung des Kristalls zum eintretenden Lichtstrahl. Die Mehrzahl der Messungen geschahen beim Kupfervitriol in Kristallflächen, die parallel zu der meist am größten ausgebildeten Prismenfläche M=(1$\bar{1}$0) geschliffen waren; es kamen auch andere Flächen zur Untersuchung, doch konnten mittels unserer relativ unempfindlichen Methode keine meßbaren Unterschiede mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Kristalle wurden teils aus Lösungen gezüchtet, teils wurden gut ausgebildete Stücke aus dem käuflichen reinsten Präparat ausgesucht. Aus den Kristallen wurden dann möglichst dünne Platten geschliffen nach der oben beschriebenen Richtung.

Das rohe Zuschleifen geschah mit feinstem Schmirgel, der mit gesättigter Kupfersulfatlösung aufgeschlämmt war, auf ebenen Glasplatten.

Zum Polieren erwies sich für die Unterlage feine Seide als am besten geeignet.

Als ausgezeichnetes Poliermittel wurde nach vielen Versuchen die Fingernagelcreme „Kalonix" von J. F. Schwarzlose Söhne, Berlin, gefunden.

Die Dicke der fertigen Schliffe wurde mit einem Sphärometer abgetastet, das eine Genauigkeit der Bestimmung bis auf 0,005 mm gestattete.

Die Kristallplatten wurden auf kreisrunde Metallblenden gekittet. Die Blenden hatten, je nach der Größe der Stücke, Durchmesser von 5—2 mm.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen im Sichtbaren wiedergegeben und mit den Zahlen für Kupfersulfatlösung verglichen.

	λ = 579	λ = 546
festes $CuSO_4$	ε = 0,466	ε = 0,194
$CuSO_4$ Lösung	ε = 0,464	ε = 0,193

Um zu untersuchen, ob bei den Messungen im Ultraviolett der Reflexionsverlust an den blankpolierten Kristall-

stücken von meßbarer Größenordnung sei, wurde das Vergleichsspektrum einmal nur durch eine Blende aufgenommen von demselben Durchmesser wie die, auf die der Kristall gekittet war, also durch Luft. Dann wurde die Messung wiederholt, wobei auf die leere Blende ein planparallel geschliffenes Quarzstück gekittet war. Ein Unterschied in den Resultaten wurde nicht wahrgenommen. Zur Vorsicht, d. h. um den möglichen Fehler in den kleinstmöglichen Grenzen zu halten, wurde das Vergleichsspektrum aber durchweg durch eine solche Quarzplatte aufgenommen.

Die Messungen an den Kristallen sind mit größeren Unsicherheiten behaftet als die Absorptionsmessungen an Lösungen. Einschlüsse in den Kristallplatten, Schrammen und Risse an der Oberfläche, Abweichungen von der planparallelen Form und Fehler in der Schichtdickenbestimmung sind Fehlerquellen.

In den folgenden Tabellen sind die Meßresultate wiedergegeben. (In der graphischen Darstellung sind nur die Zahlen aus den ersten vier Tabellen aufgenommen, da diese am besten übereinstimmen und zwischen den Abweichungen in den übrigen Tabellen ungefähr die Mitte einhalten.)

D = 0,0935 cm		D = 0,0795 cm		D = 0,04 cm		D = 0,0385 cm	
log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
-0,18	2812	-0,11	2799	0,30	2727	0,20	2744
-0,07	2796	0,00	2775	0,36	2715	0,38	2715
0,00	2783	0,06	2758	0,44	2705	0,46	2707
0,07	2763	0,14	2739	0,51	2694	0,52	2695
0,14	2750	0,21	2737	0,55	2692	0,57	2680
0,18	2744	0,25	3731	0,58	2690		
		0,28	2727				
		0,30	2725				

D = 0,0615 cm		D = 0,0775 cm		D = 0,032 cm		D = 0,025 cm	
log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ
0,00	2788	-0,10	2775	0,29	2749	0,39	2737
0,11	2773	-0,01	2767	0,39	2737	0,50	2725
0,18	2756	0,08	2750	0,46	2719	0,57	2703
0,26	2751	0,16	2744	0,54	2714	0,65	2693
0,32	2742	0,22	2734	0,60	2698	0,71	2680
0,36	2734	0,26	2731	0,64	2698	0,75	2673

Festes Nickelsulfat-Heptahydrat.

Das Nickelsulfat bildet grüne rhombische Prismen mit 7 Mol Kristallwasser, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Bei 32° C wandelt sich dieses Heptahydrat aber in das Hexahydrat um, und dieser niedrig liegende Umwandlungspunkt war der Grund dafür, warum die Nickelsulfat-Kristalle nicht, ähnlich wie die Kupfersulfat-Kristalle, geschliffen und poliert werden konnten. Die geringe Erwärmung beim Reiben auf der Unterlage genügte, um die Umwandlung herbeizuführen. Die Stücke wurden brüchig und trübe. Es gelang indessen, kleine Kristalle von genügend geringer Dicke und genügend großem Durchmesser (2—3 mm) zu züchten, die direkt für die Messungen verwandt werden konnten. Im übrigen waren die Versuchsanordnungen dieselben wie bei den Messungen von festem Kupfersulfat. Die Berechnung der Molarität ergab sich aus der Dichte des Kristalls $s = 1{,}98$ und dem Molekulargewicht 280,86 zu 7,049 mol.

$D = 0{,}0825$ cm			$D = 0{,}0425$ cm			$D = 0{,}0840$ cm		
log ε	λ	λ	log ε	λ	λ	log ε	λ	λ
-0,19	4299	3525	0,10	4219	3648	-0,19	4300	3542
-0,10	4288	3559	0,19	4188	3670	-0,11	4280	3577
0,03	4250	3598	0,31	4119	3694	0,03	4230	3600
0,22	4160	3688	0,61	4957	3866	0,31	4135	3694

Nickelsulfat.

Die Lösungen von Nickelsulfat wurden aus Kahlbaum'schem Präparat hergestellt, das aber zwecks Reinigung noch mehrfach umkristallisiert worden war.

Da man beim Umkristallisieren, wenn nicht besondere Vorsicht gebraucht wird, kein Präparat mit genau definiertem Kristallwassergehalt erhält, sondern ein Gemisch von Hexa- und Heptahydrat, so mußten die genauen Konzentrationsbestimmungen auch wieder analytisch durchgeführt werden; und zwar geschah dieses durchweg elektroanalytisch mit Hilfe einer Winkler'schen Drahtnetzelektrode.

Resultate der Messungen:

	$c = 0{,}975$ mol		$c = 0{,}0975$ mol	
log ε	λ	λ	λ	λ
-0,20	4395	3525	4405	3525
-0,03	4326	3609	4326	3609
0,10	4308	3636	4308	3627
0,40	4192	3735	4202	3728
0,20	4261	3678	4271	3664
0,32	4222	3708	4220	3701
0,59	4072	3800		
0,62	4064	3821	4072	3813

Nickelsulfatlösung bei Anwesenheit konz. Schwefelsäure.

Es gelang, eine Lösung zu erhalten, in der die Konzentration des Nickelsulfats annähernd 0,1 mol war. Bei den Versuchen, stärker konzentrierte Lösungen herzustellen, fiel ein offenbar dehydratisiertes Nickelsulfat aus.

Zur Bereitung der Lösung wurde von einer 1 mol Lösung ausgegangen und diese mit konzentrierter Schwefelsäure (s 1,837) auf das zehnfache Volumen unter ständiger Kühlung verdünnt. Dabei ging die grüne Farbe des Nickelsulfats in hellgelb über. Die verwendete Schwefelsäure war in dem Spektralgebiet, das zur Untersuchung gelangte, durchlässig. Das Vergleichsspektrum wurde durch Gefäße, die mit dieser Säure gefüllt waren, aufgenommen.

Ergebnisse:

I. nach der photographisch-photometrischen Methode (Winther)

log ε	λ
-0,20	3826
0,03	3870
0,10	3900
0,20	3930
0,32	3969
0,40	3998
0,62	4050

II. Messungen am König-Martens'schen Spektralphotometer (Nernstlampe)

log ε	λ
-0,75	5230
-0,35	5075
-0,12	4945
+0,05	4825
-0,27	6700
-0,41	6600
-0,63	6425
-0,84	6275
-0,25	6800

Nickelperchloratlösungen.

Das zur Untersuchung gelangte Nickelperchlorat wurde einfach durch Auflösen von Nickelkarbonat in verdünnter Überchlorsäure dargestellt.

Aus der wässrigen Lösung kristallisiert ein grünes Salz, dessen Kristallwassergehalt zu 6 Mol elektroanalytisch ermittelt wurde. Nickelperchlorat-Hexahydrat ist leicht zerfließlich, aber doch weniger hygroskopisch als das Kupferperchlorat-Heptahydrat. Die genauen Konzentrationsbestimmungen der Lösungen wurden wieder elektroanalytisch an der Winkler'schen Drahtnetzelektrode durchgeführt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Meßresultate:

c = 0,508			c = 0,0508		
log ε	λ	λ	log ε	λ	λ
-0,01	4299	3619	-0,01	4294	3622
0,11	4271	3632	0,11	4271	3635
0,17	4236	3664	0,17	4236	3655
0,25	4210		0,25	4210	
0,33	4182	3728	0,38	4155	3728
0,39	4155	3743	0,41	4155	3758
0,47	4110	3784	0,47	4132	3767
0,54	4094	3807	0,55	4064	
0,69		3873	0,62	4033	3834

Zusammenfassung.

1. Die Absorption von Kupfersulfatlösungen im Ultraviolett wurde mit photographisch-photometrischen Methoden an reinsten Präparaten möglichst genau gemessen. Dabei ergab sich, gegenüber früher veröffentlichten Messungen, eine etwas größere Durchlässigkeit. Die früher schon beobachteten Abweichungen vom Beer'schen Gesetz wurden bestätigt.

2. Die Absorption von Kupferperchloratlösungen wurde im Sichtbaren und im Ultravioletten gemessen. Die Messungen im Sichtbaren, ausgeführt am König-Martens'schen Spektral-Photometer, zeigten, daß das Kupferperchlorat mit dem Sulfat optisch identisch ist. Im Ultravioletten ist das Perchlorat jedoch weit durchlässiger als das Sulfat. Abweichungen vom Beer'schen Gesetz zeigen sich beim Kupferperchlorat in viel geringerem Maße als beim Kupfersulfat und werden erst bei sehr hohen Konzentrationen beobachtet.

3. Bei Lösungen von Kupferperchlorat in konz. Überchlorsäure verschiebt sich die Absorption im Ultraviolett sehr stark nach längeren Wellen. Dieser Effekt tritt sehr deutlich auf, wenn die Konzentration der Überchlorsäure etwa 8—10 molar ist bei einer Konzentration des Kupferperchlorats von etwa 0,1 mol. Die Verschiebung ist, ihrer Größe nach, sehr stark abhängig von der geringsten Änderung in der Säurekonzentration.

4. Der Kupfersulfat-Pentahydrat-Kristall wurde hinsichtlich seiner Absorption mit der Kupfersulfatlösung verglichen.

   Dabei ergab sich im Sichtbaren völlige Übereinstimmung, was man auch schon früher beobachtet hat.

   Im Ultravioletten dagegen ist der Kristall sehr viel durchlässiger als die Lösung.

   Dasselbe, aber in geringerem Maße, wurde bei einem Vergleich von Kristallen von Nickelsulfat-Heptahydrat mit gelöstem Nickelsulfat gefunden.

5. Bei Zusatz konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung von Nickelsulfat verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen. Das wurde sowohl bei dem Absorptions-

band im Ultravioletten wie auch bei dem Band im Sichtbaren festgestellt. Im Sichtbaren verschiebt sich dadurch das Absorptionsminimum von grün nach gelb.

Die bekannte Entfärbung der blauen Kupfersulfatlösung durch konzentrierte Schwefelsäure wurde durch eine analoge Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen zu erklären versucht, indem angenommen wurde, daß das im Rot, an der Grenze des Sichtbaren liegende Absorptionsband des Kupfersulfats ins Ultrarot rückt.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Heidbrink, wurde am 3. Mai 1901 in Bochum geboren. Hier besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und dann die Oberrealschule II, die mich im März 1920 mit dem Reifezeugnis entließ. Anschließend studierte ich an den Universitäten Münster und Berlin Chemie. In Münster legte ich beide Verbandsexamina und am 6. März 1929 die mündliche Doktorprüfung ab.